

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 841.006

N° 1.274.732

Classification internationale :

C 09 b

Nouvelles sulfones colorantes solubles dans l'eau.

Société dite : IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED résidant en Grande-Bretagne.

Demandé le 12 octobre 1960, à 16^h 30^m, à Paris.

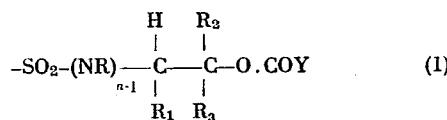
Délivré par arrêté du 18 septembre 1961.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 43 de 1961.)

(2 demandes de brevets déposées en Grande-Bretagne les 12 octobre 1959 et 21 septembre 1960,
sous le n° 34.480/1959, au nom de la demanderesse.)

La présente invention est relative à de nouveaux colorants. Plus particulièrement, l'invention concerne de nouveaux colorants solubles dans l'eau et capables d'entrer en réaction avec des matières textiles contenant des atomes d'hydrogène actif comme la cellulose naturelle et la cellulose régénérée, la laine, la soie et les fibres de polyamides synthétiques.

Selon l'invention, la demanderesse fournit des colorants qui sont rendus solubles dans l'eau par la présence de groupes acide sulfonique ou acide carboxylique et qui contiennent, fixé sur un atome de carbone du colorant, un groupe répondant à la formule (1) ci-après :



dans laquelle R représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, alkyle substitué aryle ou aryle substitué, un radical cycloalkyle, ou aralkyle; R₁, R₂ et R₃ peuvent représenter, indépendamment l'un de l'autre, de l'hydrogène ou des groupes alkyle inférieur, « n » vaut 1 ou 2, et -CO.Y représente le radical d'un monoacide carboxylique.

Comme exemples de radicaux alkyle qui peuvent être représentés par R dans la formule (1) précédente, on peut mentionner en particulier les radicaux alkyle inférieur tels que méthyle, éthyle, propyle et butyle.

Comme exemples de radicaux alkyle substitué qui peuvent être représentés par R dans la formule (1) précédente, on peut mentionner des radicaux alkyle inférieur substitué, de préférence des radicaux acyloxy-alkyle inférieur dans lesquels le groupe acyle est identique à celui représenté par -CO.Y. Ainsi, lorsque Y représente un méthyle, R peut représenter par exemple le bêta-acétoxy-éthyle,

le gamma-acétoxypropyle ou le bêta : gamma diacétoxy-propyle.

Comme exemples de radicaux aryle qui peuvent être représentés par R dans la formule (1) précédente, on peut mentionner des radicaux hydrocarbonés monocycliques tels que le phényle et le tolyle et comme exemples de radicaux aryle substitué qui peuvent être représentés par R dans la formule (1) précédente, on peut mentionner des radicaux de la série du benzène comme le chlorophényle.

Comme exemples de radicaux cycloalkyle, on peut mentionner le cyclohexyle et comme exemple de radicaux aralkyle on peut mentionner le benzyle.

Comme exemples de groupes alkyle inférieur qui peuvent être représentés par R₁, R₂ et R₃ dans la formule (1) précédente, on peut mentionner le méthyle et l'éthyle.

Comme exemples de radicaux de monoacides carboxyliques représentés par CO.Y dans la formule (1) précédente, on peut mentionner ceux dans lesquels Y représente par exemple des radicaux hydrocarbonés, par exemple des radicaux alkyle tels que le méthyle, l'éthyle, le propyle normal et l'isopropyle; des radicaux alkényle tels que le vinyle et l'alpha-méthylvinyle et le bêta-méthylvinyle; des radicaux cycloalkyle tels que le cyclohexyle; des radicaux aralkyle tels que le benzyle et le naphtylméthyle; des radicaux aryle tels que le phényle et le tolyle et des radicaux hydrocarbonés substitués comme par exemple des halogéno-alkyles inférieurs tels que le chlorométhyle, le dichlorométhyle et le bêta-dichloropropyle; des acyl-alkyles inférieurs tels que l'acetyl-méthyle et des radicaux de la série du benzène tels que le méthoxyphényle, le nitrophényle et le chlorophényle.

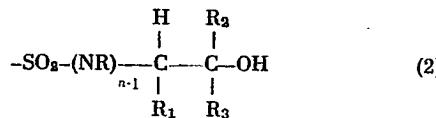
Le groupement répondant à la formule (1) précédente est fixé sur un atome de carbone du colorant. Cet atome peut, par exemple, faire partie d'un noyau aromatique carbocyclique ou hétérocyclique ou il peut être lui-même fixé sur un noyau aromatique

du colorant soit directement, soit par une chaîne d'atomes (qui ne sont pas tous nécessairement des atomes de carbone) et qui peut faire partie d'un noyau non aromatique. L'édit atome de carbone fait de préférence partie d'un noyau benzénique, qui peut lui-même faire, ou non, partie d'un noyau polycyclique. Ainsi, dans la série de l'antraquinone ou de la phthalocyanine, l'édit atome de carbone peut être l'un des atomes de carbone en alpha du noyau d'antraquinone ou l'un des atomes de carbone en position 3 ou 4 d'un noyau de phthalocyanine, ou dans les deux séries précitées, ce peut être l'un des atomes de carbone d'un noyau benzénique rattaché à l'un de ces noyaux, comme dans une tétraphénylphthalocyanine, une phényl-sulfamyl-phthalocyanine ou une alpha-anilinoantraquinone.

Les nouveaux colorants comprennent des colorants de n'importe laquelle des espèces solubles dans l'eau. Ainsi, tout comme les membres des séries de l'antraquinone et de la phthalocyanine mentionnées ci-dessus, les nouveaux colorants comprennent des membres des séries de colorants nitrés et de triphényldioxazine et de préférence, des membres de la série des azoïques, y compris les colorants mono-azoïques et polyazoïques.

Les colorants peuvent être exempts de métaux ou peuvent contenir des métaux; par exemple, le cuivre, le nickel, le cobalt ou le chrome peuvent être présents sous forme de complexes dans des membres des séries des azoïques ou de la phthalocyanine.

Comme autre caractéristique de la présente invention, la demanderesse propose un procédé pour la fabrication des nouveaux colorants de l'invention, procédé selon lequel on traite, avec un monoacide carboxylique de formule $Y.CO_2H$ ou un de ses dérivés pouvant servir d'agent acylant comme l'anhydride ou l'halogénure d'un tel acide, un colorant qui est rendu soluble dans l'eau par la présence d'un groupe acide sulfonique ou acide carboxylique et qui contient, fixé sur un atome de carbone du colorant, un groupe répondant à la formule (2) ci-après :

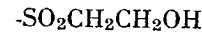


dans laquelle R , R_1 , R_2 , R_3 et n ont le sens précédemment défini.

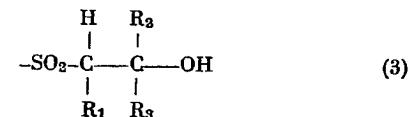
Comme exemples de monoacides carboxyliques de formule $Y.CO_2H$ l'on peut mentionner l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide butyrique, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide benzoïque, l'acide chloracétique, l'acide méthoxybenzoïque, l'acide nitrobenzoïque, l'acide chlorobenzoïque, l'acide phényl-acétique,

l'acide tolue, l'acide cyclohexane carboxylique, l'acide dichloroacétique, l'acide trichloroacétique, l'acide bêta-chloropropionique et l'acide acétoacétique.

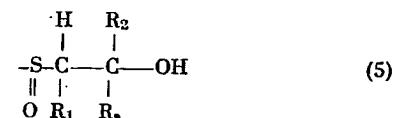
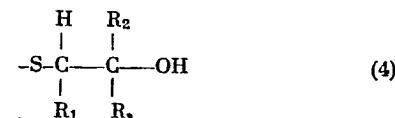
Les colorants qui contiennent le groupe de formule (2) précédente peuvent s'obtenir par un certain nombre de procédés. Par exemple, lorsque $n = 1$ dans la formule, on peut obtenir des colorants appropriés en transformant un colorant contenant un ou plusieurs groupes chlorure de sulfonyle en acide sulfénique correspondant, ou en sel de métal alcalin d'un tel acide et en faisant ensuite réagir ce produit avec de l'alcool bêta-chloroéthylique ou avec de l'oxyde d'éthylène. De cette façon, on obtient des composés contenant le groupe :



Si, au lieu de l'alcool bêta-chloroéthylique ou d'oxyde d'éthylène, on utilise des composés contenant les substituants alkyle inférieur appropriés, tels que du bêta-chloropropanol, de l'oxyde de propylène, de l'oxyde de 1 : 2-butylène ou leurs dérivés d'alkyle inférieur, on obtient des produits contenant le groupement (3) ci-après :



On peut également obtenir des matières de départ de ce genre en soumettant à l'oxydation un colorant contenant le groupement (4) ou le groupement (5) ci-après :



Lorsque le symbole « n » représente la valeur 2 dans la formule (2) précédente, on peut obtenir les colorants servant de matières premières dans le procédé de la présente invention, en faisant réagir un colorant contenant un ou plusieurs groupes chlorure de sulfonyle avec une bêta-hydroxyalkylamine telle que l'éthanolamine, la N-méthyl-éthanolamine, la N-éthyl-éthanolamine, la N-propyl-éthanolamine, et la N-butyl-éthanolamine, la N-phényl-éthanolamine, la N-tolyl-éthanolamine, la N-(chlorophényl)-éthanolamine, la N-cyclohexyléthanolamine et la N-benzyl-éthanolamine, la diéthanolamine, la N-

(bêta:gamma-dihydroxypropyl)éthanolamine et la gamma-hydroxypropyl-bêta hydroxyéthylamine.

On peut également obtenir des colorants destinés à servir de matières de départ dans le procédé précédent de la présente invention, par formation à partir de composés intermédiaires qui peuvent être eux-mêmes colorés ou non, et qui contiennent déjà le groupe de formule (2) précédente. Dans le cas de colorants azoïques, ledit groupe peut être présent une ou plusieurs fois dans le constituant diazoïque ou dans le copulant, ou dans les deux; si nécessaire, on traite le produit obtenu avec un agent cédant du métal pour obtenir un colorant azoïque contenant un complexe métallique. Comme exemples de tels agents, on peut mentionner les sulfates de cuivre, de manganèse, de nickel, de zinc et de vanadyle, les chlorures de chrome, de cobalt et ferrique, le sulfate de cuproammonium, l'acétate de chrome, le tartrate de cobalt et le salicylate de chrome.

Comme exemples de constituants diazoïques contenant un groupe répondant à la formule (2) précédente on peut mentionner la para-bêta-hydroxyéthylsulfonylaniline; le 2-amino-4-bêta-hydroxyéthylsulfonylphénol; l'acide 5-bêta-hydroxyéthylsulfonylaniline-2-sulfonique; l'acide 5-bêta-hydroxyéthyl-sulfamyl-aniline-2-sulfonique; le 2-amino-4-bêta-hydroxyéthylsulfamylphénol; le 2-amino-4-(N-bêta-hydroxyéthyl-N-méthylsulfamyl)-phénol; le 2-amino-4-(N-bêta-hydroxyéthyl-N-éthylsulfamyl)-phénol; le 2-amino-4-(N-bêta-hydroxyéthyl-N-propylsulfamyl)-phénol; le 2-amino-5-bêta-hydroxyéthylsulfonylphénol; le 2-amino-5-(N-bêta-hydroxyéthyl-N-éthylsulfamyl)phénol; l'acide 4-(bêta-hydroxyéthylsulfonyl)-anthranilique; la 2-chloro-5-bêta-hydroxyéthylsulfonylaniline; le 2-amino-4-(N-bêta-hydroxyéthyl-N-phénylsulfamyl)-phénol; le 2-amino-4-(N-bêta-hydroxyéthyl-N-2'-chlorophénylsulfamyl)-phénol; la *m*-et la *p*-aminobenzènesulfon-N-bêta-hydroxyéthylamide; la *p*-aminobenzènesulfon-N-(alpha : bêta-diméthyl-bêta-hydroxy-éthyl)-amide; la *p*-aminobenzènesulfon-N-(alpha-méthyl-bêta-hydroxyéthyl) amide; la 4-amino-3-chlorobenzènesulfon-N-bêta-hydroxyéthylamide; la 2-amino-5-nitrobenzènesulfon-N-bêta-hydroxyéthylamide; la 4-amino-3-chlorophényl-bêta-hydroxyéthylsulfone, la 4-amino-1-naphtyl-bêta-hydroxyéthyl-sulfone et la 3-bêta-hydroxyéthylsulfonylinéthyl-4-méthyl-aniline.

Ces constituants diazoïques peuvent être copulés avec des copulants qui ne contiennent pas un groupe de formule (2) précédente par exemple avec des amines, copulant en position para, de la série du benzène, ou du naphtalène, comme la 4-sulfo-1 : 3-phénylénediamine; la N : N-diméthylaniline; la N : N-diéthylaniline; la N : N-diéthyl-*m*-toluidine; la N-éthyl-N-bêta-hydroxyéthylaniline; la N : N-di(bêta-hydroxyéthyl)-*m*-toluidine; la N-éthyl-N-bêta-cyanoéthylaniline; la N-bêta-hydroxyéthyl-N-bêta-cyano éthylaniline; la N : N-di(bêta - acétoxyé-

thylaniline); la N : N-di-(bêta - carboéthoxyéthyl)aniline; la N-(bêta - cyano - éthyl - N-bêta - méthoxyéthylaniline; la 3-N : N-di(bêta-acétoxyéthyl)-aminoacétanilide; la N-bêta - hydroxy - éthylaniline et la N - bêta - hydroxyéthyl - 1 - naphtyl - amine; d'autres amines copulant en ortho, comme la 1-naphtylamine-4-sulfonamide; la 2-naphtylamine-6-sulfonamide et la 4-chloro-1-naphtylamine; des phénols comme l'acide 1-phénol-4-sulfonique; le *p*-crésol; le 3 : 4- ou le 2 : 4-diméthylphénol; le 2- ou le 3-acétylamino-4-méthylphénol; le *t*-butylphénol; le 4-thiocyanophénol; le 4-sulfamyl-phénol, le 4-acétylphénol; le 2-hydroxy-5 : 6 : 7 : 8-tétrahydronaphtalène; le 2-hydroxy-3-sulfamyl-5 : 6 : 7 : 8-tétrahydronaphtalène; le 4-méthoxyphénol; le 2-carboéthoxyamino-4-méthylphénol; l'*o* et le *p*-phényl-phénol; l'oxyde de 2-hydroxydiphénylène et la 2 : 4-dihydroxyquinoléine, les naphtols et acides naphtolsulfoniques comme le 2-naphtol; les acétylamino-; 1-propionylamino-, 1-benzènesulfonylamino-, 1-carbaméthoxyamino-, 1-carbo-éthoxyamino-, 1-carboisopropoxyamino- et 1-phénylamino-7-naphtols; le 6-acétyl-2-naphtol, le 4-acétyl-1-naphtol; la 1-naphtol-3-4- ou 5-sulfonamide; la 2-naphtol-3, 4-, 5-, 6-, 7- ou 8-sulfonamide; le 5 : 8-dichloro-1-naphtol; le 5-chloro-1-naphtol; le 1 : 5 -dihydroxynaphtalène, le 1-acétylamino-4-, 5- ou 6-naphtol et le 2-acétylamino-7-naphtol; les acides 1-naphtol-4- et -5-sulfonique; les acides 2-naphtol-6-, -7- et -8-sulfonique; les acides 1-naphtol-3 : 6- et 3 : 8-disulfonique; les acides 2-naphtol-3 : 6- et 6 : 8-disulfonique; l'acide 1-naphtol-3 : 6 : 8-trisulfonique; l'acide 1 : 8-dihydroxynaphtalène-3 : 6-disulfonique; l'acide 2-acétylamino-5-naphtol-7-sulfonique; l'acide 2-acétylamino-8-naphtol-6-sulfonique et les acides 1-acétylamino-8-naphtol-3 : 6- et 4 : 6-disulfonique; les aminonaphthols et acides amino-naphtol-sulfoniques comme l'acide 1 : 8-aminonaphtol-6-sulfonique; les acides 1 : 8-aminonaphtol-3 : 6- et 4 : 6-disulfonique; l'acide 2 : 5-amino-naphtol-7-sulfonique; l'acide 2 : 8-aminonaphtol-6-sulfonique; l'acide 2 : 5-aminonaphtol-1 : 7-disulfonique; l'acide 2 : 8-aminonaphtol-3 : 6-disulfonique; les acides 1-amino-6-naphtol-3-, 4- et -8-sulfonique et leurs dérivés de N-alkyle inférieur comme l'acide 1-butylamino-8-naphtol-3 : 6-disulfonique et l'acide 2-méthylamino-5-naphtol-7-sulfonique et leurs dérivés de N-aryle comme l'acide 1-phénylamino-8-naphtol-3 : 6-disulfonique; les composés cétométhyléniques comme la 1-(2'-méthoxyphényl)-3-méthyl-5-pyrazolone; la 1-phényl-3-méthyl-5-pyrazolone; la 1-(2', 3', ou 4'-méthylphényl)-3-méthyl-5-pyrazolone; la 1-(2', 3' ou 4'-chlorophényl)-3-méthyl-5-pyrazolone; la 1-(2', 3' ou 4'-nitrophényl)-3-méthyl-5-pyrazolone; la 1-(2', 3' ou 4'-dichlorophényl)-3-méthyl-5-pyrazolone; la 1-(2' : 5' ou 3' : 4'-dichlorophényl)-3-méthyl-5-pyrazolone; la 3-méthyl-5-pyrazolone; 1-(2', 3' ou 4'-méthylsulfonylphényl)-3-méthyl-5-pyrazolone; la 1-phényl-5-pyrazolone.

carboxycrésidide; la 1-phényl-5-pyrazolone-3-carboxy-2'-toluidide; la 1-phényl-5-pyrazolone-3-carboxy-anilide; la 1 : 3-diphényl-5-pyrazolone; la 1-(2', 3'- ou 4'-N-méthylsulfamylphényl)-3-méthyl-5-pyrazolone; la 1-(2', 3'- ou 4'-N : N-diéthylsulfamylphényl)-3-méthyl-5-pyrazolone; l'acétoacétanilide; l'acétoacet-o-aniside, et l'acétoacétanilide-4-sulfonamide; la 1-(4'-sulfophényl)-3-méthyl-5-pyrazolone; la 1-(6'-chloro-3'-méthyl-4'-sulfophényl)-3-méthyl-5-pyrazolone; la 1-(2' : 5'-dichloro-4'-sulfophényl)-3-méthyl-5-pyrazolone; la 1-(2'-méthyl-5'-sulfophényl)-3-méthyl-5-pyrazolone; la 1-(2'-chloro-5'-sulfophényl)-3-méthyl-5-pyrazolone; la 1-(4'-chloro-2'-sulfophényl)-3-méthyl-5-pyrazolone; la 1-(2'-chloro-4'-méthyl-5'-sulfophényl)-3-méthyl-5-pyrazolone; la 1-(6'-chloro-4'-sulfo-2'-méthylphényl)-3-carboéthoxy-5-pyrazolone; la 1-(6'-chloro-4'-sulfo-2'-méthylphényl)-3-méthyl-5-pyrazolone; la 1-(4'-méthyl-2'-sulfophényl)-3-méthyl-5-pyrazolone; la 1-(2' : 5'-disulfophényl)-3-méthyl-5-pyrazolone; la 1-(4'-éthoxy-2'-sulfophényl)-3-méthyl-5-pyrazolone; la 1-(2' : 4'-dichloro-5'-sulfophényl)-3-méthyl-5-pyrazolone; la 1-(6'-chloro-3'-sulfo-2'-méthylphényl)-3-méthyl-5-pyrazolone; la 1-(4'-sulfophényl)-3-carboxy-5-pyrazolone; la 1-(3' : 5'-disulfophényl)-3-méthyl-5-pyrazolone; la 1-(4'-carboxyphényl)-3-méthyl-5-pyrazolone; la 1-(3'-carboxyphényl)-3-méthyl-5-pyrazolone; la 1-(2'-carboxyphényl)-3-méthyl-5-pyrazolone; la 1-phényl-3-carboxy-5-pyrazolone; la 1-p-tolyl-3-carboxy-5-pyrazolone; la 3-carboxy-5-pyrazolone.

Comme exemples de copulants qui contiennent un groupe de formule (2) précédente, on peut mentionner par exemple l'acide 6-béta-hydroxyéthylsulfonyl-2-naphtol-3-sulfonique; la 2-naphtol-6-béta-hydroxyéthylsulfone; la 1-naphtol-4-béta-hydroxyéthylsulfone; la 1-(3'- ou 4'-béta-hydroxyéthylsulfonylphényl)-3-méthyl-5-pyrazolone; la m-(N : N-diéthylamino)benzènesulfon-N-béta-hydroxyéthylamide; la m-(N : N-diméthylamine)-benzènesulfon-N-béta-hydroxyéthylamide, la m-(N : N-diéthylamino)-phényl-béta-hydroxyéthylsulfone; la 1-(3'- ou 4'-béta-hydroxyéthylsulfamylphényl)-3-méthyl-5-pyrazolone; la 2-naphtol-6-béta-hydroxyéthylsulfonamide; la 2-naphtylamine-6-sulfon-béta-hydroxyéthylamide et la 6-béta-hydroxyéthylsulfonyl-2-naphtylamine.

On peut, en variante, copuler ces copulants avec des constituants diazoïques qui ne contiennent pas un groupe de formule (2) précédente, comme par exemple des amines diazotables de la série du benzène, comme par exemple l'aniline, l'*o*-, la *m*- et la *p*-toluidine; l'*o*-, la *m*- et la *p*-anisidine, la *m* et la *p*-nitroaniline, le *m*- et le *p*-aminoacétanilide, l'acide orthanilique, l'acide métanilique, l'acide sulfanilique; les acides aniline-2 : 4-, 2 : 5- et 3 : 5-disulfonique; l'acide 4-méthylaniline-2-sulfonique; l'acide 5-méthylaniline-2-sulfonique; l'acide 2-méthylaniline-5-sulfonique; l'acide 2 : 4-diméthylaniline-6-sulfonique;

nique, les acides 4-méthylaniline-2 : 5-, 3 : 5- et 2 : 6-disulfonique; l'acide 2-méthylaniline-4 : 6-disulfonique; le 5-chloro-2-aminoanisole; l'acide 4-méthoxyaniline-2-sulfonique; l'acide 5-méthoxyaniline-2-sulfonique; l'acide 2-méthoxyaniline-5-sulfonique; l'acide 2 : 4-diméthoxyaniline-6-sulfonique; l'acide 4-chloroaniline-2-sulfonique; l'acide 4 : 5-dichloroaniline-2-sulfonique; l'acide 2 : 5-dichloro-aniline-4-sulfonique; l'acide 4-acétylaminoaniline-2-sulfonique; l'acide 5-acétylaminoaniline-2-sulfonique; la 2-trifluorométhylaniline; l'acide 4-trifluorométhylaniline-2-sulfonique; l'acide 4-chloro-5-méthylaniline-2-sulfonique; l'acide 3-chloro-2-méthylaniline-4 : 6-disulfonique; l'acide 5-chloro-4-méthylaniline-2-sulfonique; l'acide 4-nitroaniline-2-sulfonique; l'acide 5-nitroaniline-2-sulfonique; l'acide 4-nitro-2-méthoxyaniline-5-sulfonique; l'acide 5-amino-2-méthylacétanilide-4-sulfonique; les acides aniline-2-, -3- et -4-carboxylique et leurs esters comme les anthranilates de méthyle et de butyle; le 2-aminophénol; l'acide 2-aminophénol-4-sulfonique; l'acide 2-aminophénol-4 : 6-disulfonique; le 4-éthanesulfonyl-2-aminophénol; la 3-amino-4-hydroxyacétophénone; l'acide 4-nitro-2-aminophénol-6-sulfonique; l'acide 6-nitro-2-aminophénol-4-sulfonique; l'acide 4-chloro-2-aminophénol-6-sulfonique; l'acide 6-chloro-2-aminophénol-4-sulfonique; les 4- et 5-nitro-2-aminophénols; le 4 : 6-dinitro-2-aminophénol; le 4-, le 5- ou le 6-chloro-2-aminophénol; le 4-sulfamyl-2-aminophénol; le 4-méthylsulfamyl-2-aminophénol; les acides 4- et 5-sulfo-2-aminobenzoïque; l'acide aminotéréphthalique; l'acide 4-amino-iso-phthalique; l'acide 5-nitro-2-aminophénoxyacétique; l'acide 5-chloro-2-aminobenzoïque; l'acide 5-nitro-2-aminobenzoïque et la 2-sulfamylaniline; la 2-éthylsulfamylaniline; la 2-aminophényléthylsulfone; les acides 4- et 5-aminosalicylique.

Des amines diazotables de la série du naphtalène et des autres composés à noyaux condensés comme la 1- et la 2-naphtylamine; les acides 1-naphtylamine-4-, 5-, 6- et 7-monosulfonique; les acides 2-naphtylamine-1-, 6-, 7- et 8-monosulfonique; les acides 1-naphtylamine-2 : 4-, 2 : 5-, 3 : 6- et 3 : 8-disulfonique; les acides 2 naphtylamine-1 : 5-, 3 : 6-, 4 : 8-, 5 : 7- et 6 : 8-disulfonique; les acides 1-naphtylamine-2 : 4 : 6- et 2 : 5 : 7-trisulfonique; les acides 2-naphtylamine-1 : 5 : 7- et 3 : 6 : 8-trisulfonique; les acides 2-méthoxy-1-naphtylamine-6- et -7-sulfonique, l'acide 1-amino-2-naphtol-4-sulfonique; l'acide 1-amino-6-nitro-2-naphtol-4-sulfonique; la 1- et la 2-aminoanthraquinone; l'acide 1-aminopyrène-monosulfonique; l'acide 3-aminochrysène-sulfonique.

Des amines diazotables contenant plus d'un noyau phényle non condensé, comme les acides 4-amoniphényl-3- et 4'-sulfonique; l'acide 4'-nitro-4-aminostilbène-2 : 2'-disulfonique; l'acide 4'-acétyl-amino-4-aminostilbène-2 : 2'-disulfonique; l'acide 4'-benzoylamo-4-aminostilbène - 2 : 2'-disulfoni-

què; l'acide 4'-chloro-4-aminostilbène-2 : 2'-disulfonique; l'acide 4'-bromo-4-aminostilbène-2 : 2'-disulfonique; l'acide 4'-diméthylamino-4-aminostilbène-2 : 2'-disulfonique; l'acide 4'-anilino-4-aminostilbène-2 : 2'-disulfonique; l'éther de 2-amino-2'-méthylidiphényle et son acide sulfonique en 4'; la 2-aminodiphénylsulfone; la 4-aminodiphénylamine; l'acide 4-amino-4'-nitrodiphénylamino-2'-sulfonique; les 3- et 4-amino-benzanilides; les 3'- et 4'-aminobenzanilides; les acides 3'- et 4'-amino-benzanilide-3- et 4-sulfonique.

Et des composés aminés hétérocycliques tels que le 4-amino-indazole, le 5-amino-indazole, et le 6-amino-indazole; le 6-amino-5-méthoxy-2-(4'-sulfo-phényl)-benzo-1 : 2 : 3-triazole, le 6-méthyl-2-(4'-aminophényl)benzothiazole et ses produits de monosulfonation et de disulfonation, l'acide 2-(4'-aminophényl)naphtha-1 : 2 : 3-triazole-3' : 5-disulfonique, les acides 2-(3' et -4'-aminophényl)naphtha-1 : 2 : 3-triazole-4 : 7 : 9-trisulfonique, l'acide 2-(4'-aminophényl)naphtha-1 : 2 : 3-triazole-3' : 4 : 7 : 9-tétrdisulfonique, le 5-nitro-2-amino-thiazole et la 3-amino-pyridine.

On peut obtenir les colorants anthraquinoniques pouvant servir de matières de départ pour le procédé précité de la présente invention, en condensant par exemple une anthraquinone comportant un atome d'halogène en position alpha, avec une amine, et de préférence, une amine aromatique, contenant un groupe de formule (2) précédente; ainsi, par exemple, on peut condenser l'acide 1-amino-4-bromoanthraquinone-4-sulfonique avec la 3- ou la 4-bêta-hydroxyéthylsulfonylaniline ou avec une bêta-hydroxyéthylsulfamylaniline.

On peut également obtenir des colorants de la série de l'ortho-nitrodiphénylamine pouvant servir de matières de départ dans le procédé précité de l'invention, en condensant par exemple un orthohalogéno-nitrobenzène avec une amine primaire aromatique de la série du benzène, l'un des réactifs contenant un groupe de formule (2) et le deuxième contenant un groupe acide carboxylique ou acide sulfonique. Ainsi, on peut condenser la 4-chloro-3-nitrophényl-bêta-hydroxyéthyl-sulfone, avec, par exemple, l'acide métanilique, l'acide méta-aminobenzoïque ou des dérivés de ces acides substitués sur le noyau, ou bien on peut condenser la métabêta-hydroxyéthylsulfonylaniline avec par exemple l'acide 4-chloro-3-nitrobenzoïque ou l'acide 4-chloro-3-nitrobenzène-sulfonique.

On peut également obtenir des colorants de la série de la phtalocyanine pouvant servir de matières de départ dans le procédé précité de l'invention, en condensant par exemple une amine, et de préférence une amine aromatique, contenant un groupe de formule (2) précédente, avec un chlorure de phtalocyanine-sulfonyle.

Il est bien entendu que dans tous ces procédés

destinés à obtenir des colorants appropriés pour servir de matières de départ pour le procédé précité de l'invention, on choisit les intermédiaires de façon à obtenir finalement un colorant qui contient un ou plusieurs groupes acide sulfonique ou acide carboxylique.

On peut commodément mettre en œuvre le procédé précité de la présente invention en agitant ensemble l'anhydride ou l'halogénure de l'acide de formule Y. COOH et le colorant contenant au moins un groupe de formule (2) précédente, dans une amine tertiaire liquide ou dans un liquide organique en présence d'une amine tertiaire, de préférence à une température comprise entre 0 et 50 °C, et, lorsque la réaction est achevée, en ajoutant un liquide, tel que l'eau, ou de l'éther diéthylique ou une solution aqueuse de chlorure de sodium, qui est un solvant de l'amine tertiaire et/ou du liquide organique, mais dans lequel le colorant est insoluble et en séparant par filtration le colorant qui est précipité.

Comme exemples d'anhydrides ou d'halogénures d'acide qui peuvent servir dans le procédé précité de l'invention, on peut mentionner l'anhydride acétique, le chlorure d'acétyle, le bromure d'acétyle, le chlorure de propionyle, le chlorure de butyryle, le chlorure d'alpha-chloroacétyle, le chlorure de benzoyle, le bromure de benzoyle, le chlorure de méthoxybenzoyle, le chlorure de chlorobenzoyle, le chlorure de bêta-chloropropionyle, le bromure d'alpha-bromo-acétyle, le chlorure d'acryloyle, le chlorure d'alphaphénylacétyle et le chlorure de nitrobenzoyle.

On peut également obtenir les nouveaux colorants de l'invention en faisant réagir ensemble des colorants intermédiaires qui contiennent déjà le groupe de formule (1) précédente et qui sont choisis de façon à donner des produits contenant des groupes acide sulfonique ou acide carboxylique, et ce procédé indiqué en variante constitue une autre caractéristique de l'invention. Ces groupes acide sulfonique ou acide carboxylique peuvent être présents dans le composé intermédiaire ou bien peuvent être formés, par exemple par hydrolyse des groupes chlorure de sulfonyle ou chlorure de carbonyle effectuée simultanément avec la formation du colorant.

Par exemple, on peut obtenir des colorants azoïques contenant au moins un groupe de formule (1) en diazotant une amine aromatique primaire, qui peut être un composé aminoazoïque, et en copulant le composé diazoïque ainsi obtenu avec un copulant, l'amine primaire aromatique ou le copulant où les deux contenant au moins un groupe de formule (1), et l'amine primaire ou le copulant, ou les deux, contenant au moins un groupe acide sulfonique ou acide carboxylique.

Ladite amine primaire aromatique est de préférence une amine primaire aromatique de la série du

benzène ou du naphtalène, qui est, de façon facultative, substituée par un radical arylazoïque, et qui peut, ou non, contenir un groupe de formule (1), comme précédemment défini. On peut obtenir ces amines primaires aromatiques contenant un groupe de formule (1) en traitant les composés nitrés correspondants contenant un groupe de formule (2) avec un anhydride ou un halogénure d'un acide de formule Y.CO₂H, et en réduisant ensuite le groupe nitro en groupe amino. Des exemples particuliers d'amines primaires aromatiques contenant un groupe de formule (2) ont déjà été indiqués dans le présent exposé.

Lesdits copulants peuvent être des membres de n'importe laquelle des séries connues de copulants, mais de préférence ce sont des copulants de la série des acylacétarylides, de la 5-pyrazolone, du phénol, du naphtol ou des arylamines qui contiennent éventuellement un groupe de formule (1). On peut obtenir de tels copulants contenant un groupe de formule (1) en traitant les copulants correspondants contenant un groupe de formule (2) avec un anhydride ou un halogénure d'un acide de formule Y.CO₂H. Des exemples particuliers de copulants contenant un groupe de formule (2) ont déjà été indiqués dans le présent exposé. Comme exemples particuliers de copulants contenant un groupe de formule (1), on peut mentionner le 4-bêta-acétoxyéthylsulfonyl-1-naphtol et l'acide 6-bêta-acétoxyéthylsulfonyl-2-naphtol-3-sulfonique.

En variante, on peut condenser des amines primaires aromatiques contenant un groupe de formule (1) fixé directement, ou par l'intermédiaire d'un groupe méthylène, sur un noyau arylique présent dans ladite amine, avec des colorants ou des intermédiaires de colorants contenant des atomes d'halogène réactif comme les composés anthraquinoniques alpha-halogénés, les anthraquinones chlorosulfonées, les ortho-chloronitrobenzènes et les chlorures de phthalocyanine-sulfonyle ou de phthalocyanine-carbonyle.

Comme exemples d'amines primaires aromatiques qui peuvent contenir un groupe de formule (1) fixé directement ou par l'intermédiaire d'un méthylène sur un noyau arylique présent dans lesdites amines, on peut mentionner la 2-chloro-5-bêta-acétoxyéthylsulfonyl-aniline, la 4-bêta-acétoxyéthylsulfonylaniline, la 3-bêta-acétoxyéthylsulfonyl-aniline, la 4-bêta-acétoxyéthylsulfonylaniline, la 3-(bêta-acétoxyéthylsulfonylméthyl)-4-méthylaniline, la 2-méthoxy-5-bêta-acétoxyéthylsulfonylaniline, l'acide 5-bêta-acétoxyéthylsulfonylaniline-2-sulfonique et le 2-amino-4-bêta-acétoxyéthylsulfonylphénol.

Comme exemples de colorants ou d'intermédiaires de colorants contenant des atomes d'halogène réactif et qu'on peut faire réagir avec ces amines aromatiques primaires, on peut mentionner les chlorures de phthalocyanine-sulfonyle et en particulier les

chlorures de (phthalocyanine de cuivre)-sulfonyle, l'acide 4-chloro-3-nitrobenzène-sulfonique; les acides alpha-halogénoanthraquinone-sulfoniques tels que l'acide 1-amino-4-bromoanthraquinone-2-sulfonique, les acides 1-amino-4-bromoanthraquinone-2 : 5-, 2 : 6-, 2 : 7- et 2 : 8-disulfoniques, les acides 1-amino-2 : 4-dibromoanthraquinone-5-, 6-, 7- et 8-sulfoniques, le chlorure de 1 : 4-bis(para-phénylaniline) anthraquinonetérasulfonyle et l'acide 4-chloro-3-nitrobenzoïque.

Une classe préférée des nouveaux colorants, tels que précédemment définis, est celle des colorants qui contiennent au moins un groupe acide sulfonique ou acide carboxylique et qui contiennent 1 ou 2 groupes de formule :



dans laquelle Y a le sens précédemment défini. La demanderesse préfère cependant que Y représente un radical alkyle inférieur ou un radical aryle monocyclique.

Les nouveaux colorants, tels que précédemment définis, sont intéressants pour teindre des matières textiles naturelles et artificielles, comme par exemple les matières textiles comportant du coton, de la rayonne viscose, de la cellulose régénérée, de la laine, de la soie, de l'acétate de cellulose, des polyamides, du polyacrylonitrile, du polyacrylonitrile modifié et des fibres de polyesters aromatiques. Dans ce but, on peut appliquer les colorants aux matières textiles par teinture, foulardage ou impression en utilisant des pâtes d'impression contenant les agents classiques d'épaississement ou en utilisant des émulsions huile dans eau ou des émulsions eau dans huile, ce qui colore les matières textiles en des teintes vives possédant une excellente solidité aux traitements humides tels que le lavage. Les nouveaux colorants se fixent bien sur les matières textiles pour donner des nuances profondes de teintes.

Les nouveaux colorants sont particulièrement intéressants pour colorer les matières textiles cellulosiques. A cette fin, on applique de préférence les colorants à la matière textile cellulosique de concert avec un traitement avec un agent de fixation d'acide, comme par exemple du carbonate de sodium, du métasilicate de sodium, du phosphate trisodique ou de l'hydroxyde de sodium, que l'on peut appliquer à la matière textile cellulosique avant, pendant ou après l'application du colorant. En variante, lorsqu'on doit ensuite chauffer la matière textile teinte, ou la soumettre à un vaporisage, on peut utiliser une substance qui, comme le bicarbonate de sodium ou le trichloracétate de sodium, libère par chauffage ou par vaporisage un agent de fixation d'acide.

Par exemple, on peut colorer la matière textile cellulosique en traitant cette matière textile cellulosique avec une solution ou une suspension aqueuse de l'agent de fixation d'acide et en immergeant ensuite la matière textile cellulosique ainsi traitée dans un

bain de teinture constitué d'une solution d'un ou de plusieurs des colorants, tels que précédemment définis à une température comprise entre 0 et 100 °C, en retirant la matière textile cellulosique teinte du bain de teinture et, si on le désire, en soumettant la matière textile cellulosique teinte à un traitement dans une solution aqueuse chaude de savon.

Si on le désire, on peut faire passer la matière textile cellulosique, qui a été traitée avec une solution ou une suspension aqueuse d'agent de fixation d'acide, entre des rouleaux pour éliminer l'excès de solution ou de suspension aqueuse d'agent de fixation d'acide et/ou on peut sécher cette matière textile avant de la traiter avec la solution aqueuse desdits colorants.

En variante, on peut appliquer par foulardage la solution aqueuse du colorant à la matière textile cellulosique qui a été traitée avec l'agent de fixation d'acide et on peut ensuite passer la matière textile cellulosique entre des rouleaux et la soumettre ensuite à l'action de la chaleur ou de la vapeur d'eau. En variante, on peut foularder la matière textile cellulosique avec une solution aqueuse d'un ou de plusieurs des nouveaux colorants, tels que précédemment définis, cette solution contenant également un agent de fixation d'acide, faire passer la matière textile cellulosique ainsi traitée entre des rouleaux puis, si on le désire, sécher cette matière textile cellulosique à une température appropriée par exemple 70 °C et soumettre ensuite la matière textile cellulosique à l'action de la chaleur ou de la vapeur d'eau. En variante, on peut teindre la matière textile cellulosique en l'immergeant dans un bain de teinture constitué d'une solution aqueuse d'un ou de plusieurs desdits colorants, ce bain contenant également un agent de fixation d'acide, à une température appropriée comprise par exemple entre 0 et 100 °C, en enlevant ensuite la matière textile cellulosique du bain de teinture, en la soumettant si on le désire à un traitement dans une solution aqueuse chaude de savon et finalement en séchant la matière textile cellulosique teinte. Ou bien on peut appliquer la solution aqueuse d'un ou de plusieurs desdits colorants à la matière textile cellulosique par un procédé de teinture ou de foulardage et immerger ensuite la matière textile cellulosique colorée dans une solution ou une suspension aqueuse d'agent de fixation d'acide, de préférence à une température comprise entre 50 °C et 100 °C ou en variante on peut foularder la matière textile cellulosique colorée au moyen d'une solution ou d'une suspension aqueuse de l'agent de fixation d'acide, sécher la matière textile et la soumettre ensuite à l'action de la chaleur ou de la vapeur d'eau. En variante, on peut teindre la matière textile cellulosique en l'immergeant dans un bain de teinture constitué d'une solution aqueuse d'un ou de plusieurs desdits colorants, de préférence à une

température comprise entre 20 et 100 °C et, après que la matière textile ait absorbé une partie ou l'ensemble des colorants, ajouter un agent de fixation d'acide et poursuivre la teinture à la même température ou à une température différente.

La concentration de l'agent de fixation d'acide présent dans la solution ou la suspension aqueuse de l'agent de fixation d'acide ou présent dans la solution aqueuse du colorant n'est pas critique mais la demanderesse préfère utiliser entre 0,1 % et 10 % d'agent de fixation d'acide par rapport au poids total de la solution ou de la suspension aqueuse. Si on le désire, la solution ou suspension aqueuse d'agent de fixation d'acide peut également contenir d'autres substances, par exemple des électrolytes comme le chlorure de sodium et le sulfate de sodium.

La solution aqueuse desdits colorants peut également contenir des substances qui sont connues pour aider à l'application des colorants aux matières textiles, par exemple du chlorure de sodium, du sulfate de sodium, de l'urée, des agents de dispersion, des agents surfactifs, de l'alginate de sodium ou une émulsion d'un liquide organique par exemple du trichloréthylène dans de l'eau.

En variante, on peut imprimer les matières textiles cellulosiques avec un pâte d'impression contenant un ou plusieurs des nouveaux colorants de l'invention.

On peut opérer commodément en appliquant une pâte d'impression contenant un ou plusieurs desdits colorants à une matière textile cellulosique qui a été imprégnée avec un agent de fixation d'acide et en soumettant ensuite la matière textile cellulosique imprimée à l'action de la chaleur ou de la vapeur d'eau. En variante, on peut appliquer une pâte d'impression contenant un ou plusieurs desdits colorants et contenant un agent de fixation d'acide à la matière textile cellulosique et on peut ensuite soumettre la matière textile cellulosique imprimée à l'action de la chaleur ou de la vapeur d'eau. En variante, on peut appliquer une pâte d'impression contenant un ou plusieurs desdits colorants à la matière textile cellulosique que l'on immerge ensuite dans une solution ou suspension aqueuse chaude de l'agent de fixation d'acide et que l'on soumet ensuite à l'action de la chaleur ou de la vapeur d'eau.

Après application de la pâte d'impression à la matière textile cellulosique, on peut si on le désire sécher la matière textile imprimée, par exemple à une température comprise entre 20 et 100 °C avant de soumettre la matière textile imprimée à l'action de la chaleur ou de la vapeur d'eau.

On peut imprimer la matière textile cellulosique au moyen d'une pâte d'impression par n'importe lequel des procédés communément connus d'application de pâtes d'impression sur des matières textiles, par exemple au moyen d'une impression sur rouleaux, d'une impression au cadre, d'une impression

à la planche, d'une impression par pulvérisation et d'une impression avec stencil. Les pâtes d'impression peuvent également contenir les adjuvants habituellement utilisés comme par exemple, l'urée, des agents d'épaississement par exemple la méthyl-cellulose, l'amidon, de la gomme de caroubier, de l'alginate de sodium, des émulsions de type eau dans huile, des émulsions de type huile dans eau, des agents surfactifs, du méta-nitrobenzène-sulfonate de sodium et des liquides organiques par exemple de l'éthanol.

A la fin des procédés de teinture et/ou d'impression, la demanderesse préfère soumettre les matières textiles cellulosiques ainsi colorées à un traitement de « savonnage » que l'on peut conduire en immergeant les matières textiles cellulosiques colorées, pendant une brève durée de 15 minutes par exemple, dans une solution aqueuse chaude de savon et/ou de détergent et en rinçant ensuite la matière textile cellulosique colorée dans de l'eau avant de sécher cette matière.

Les nouveaux colorants tels que précédemment définis sont également intéressants pour colorer des matières textiles contenant de l'azote comme la laine et les matières textiles de polyamides et pour colorer ces matières textiles la demanderesse préfère appliquer les colorants en bain de teinture faiblement alcalin, neutre ou acide. On peut conduire le procédé de teinture à un pH constant ou pratiquement constant, c'est-à-dire que le pH du bain demeure constant ou pratiquement constant durant les opérations de teinture ou si on le désire on peut modifier le pH du bain de teinture à n'importe quel moment du processus de teinture en ajoutant des acides ou des sels acides ou des bases alcalines ou des sels alcalins. Par exemple, on peut commencer la teinture avec un pH de bain de teinture d'environ 3,5 à 5,5 et porter durant le processus de teinture la valeur du pH à environ 6,5 à 7,5 ou davantage si on le désire. Le bain de teinture peut également contenir des substances qui sont communément utilisées pour la teinture de matière textile contenant de l'azote. Comme exemples de telles substances, on peut mentionner l'acétate d'ammonium, le sulfate de sodium, le tartrate d'éthyle, des agents non ioniques de dispersion tels que des condensats d'oxyde d'éthylène avec des amines des alcools gras ou des phénols, des agents surfactifs cationiques tels que des sels d'ammonium quaternaire comme par exemple le bromure de cetyltriméthyl ammonium et le bromure de cetylpyridinium et des liquides organiques tels que le butanol normal et l'alcool benzylque.

La demanderesse suppose que les nouveaux colorants tels que précédemment définis, réagissent, une fois appliqués aux matières textiles, avec des groupes hydroxy et/ou amino présents dans lesdites matières textiles ce qui provoque la fixation de ces colorants aux matières textiles par des liaisons chimiques, cette opinion se basant sur la résistance des colora-

tions résultantes à des traitements sévères de lavage et aussi à des traitements d'extraction par solvant.

L'invention est illustrée mais non limitée par les exemples suivants dans lesquels les parties et pourcentages sont en poids.

Exemple 1. — On dissout 27,75 parties de 2-chloro-5-bêta-acétoxyéthylsulfonylaniline dans un mélange de 25 parties d'une solution aqueuse concentrée d'acide chlorhydrique et de 500 parties d'eau. On refroidit la solution à 2 °C et on ajoute tout en agitant une solution de 6,9 parties de nitrite de sodium dans 60 parties d'eau. On agite le mélange durant 15 minutes et on ajoute du bicarbonate de sodium jusqu'à ce que le mélange ne soit plus acide au Rouge Congo. On ajoute tout en agitant la solution diazoïque ainsi obtenue à une solution de 21,12 parties d'acide-2-naphtol-6-sulfonique, 4,4 parties d'hydroxyde de sodium et 20 parties de carbonate de sodium dans 200 parties d'eau que l'on a refroidie à 2 °C. On agite le mélange durant 4 heures et on ajoute 100 parties de chlorure de sodium. On sépare le colorant qui se précipite par filtration, on le lave avec une solution aqueuse à 10 % de sel et finalement on le sèche. Il teint la cellulose en des teintes orangées.

On peut obtenir la 2-chloro-5-bêta-acétoxyéthylsulfonylaniline utilisée dans l'exemple ci-dessus en faisant réagir du 1-chloro-2-nitro-4-bêta-hydroxyéthylsulfonylbenzène avec de l'anhydride acétique dans de la pyridine, en ajoutant de l'eau, en isolant le 1-chloro-2-nitro-4-bêta-acétoxyéthylsulfonylbenzène et en réduisant le groupe nitro en un groupe amine en traitant une solution éthanolique du composé nitré avec de l'hydrogène en présence d'un nickel de Raney comme catalyseur.

Exemple 2. — On dissout 12 parties d'acide 1-amino-4-(3'-bêta-hydroxyéthylsulfonylanilino)-anthraquinone-2-sulfonique dans 60 parties de pyridine sèche. On refroidit la solution à 0 °C et on ajoute 7,6 parties d'anhydride acétique. On agite ce mélange durant 4 heures entre 0 et 4 °C puis on filtre. On agite le mélange sur le filtre dans de l'éther diéthyllique, on refiltre ensuite et on lave à l'éther diéthyllique puis on sèche.

Le produit obtenu est le sel de pyridine de l'acide 1-amino-4-(3'-bêta-acétoxyéthylsulfonylanilino) anthraquinone-2-sulfonique. On peut l'obtenir sous forme de sel de sodium en le dissolvant dans de l'eau chaude, en ajoutant du bicarbonate de sodium jusqu'à ce que la solution soit alcaline et en ajoutant alors du chlorure de sodium, ce qui précipite le colorant sous forme de sel de sodium.

Il teint la cellulose en des teintes bleu-rougeâtre vives.

Le tableau suivant (exemples 3 à 21) donne d'autres exemples des nouveaux colorants de l'invention qui sont obtenus lorsqu'on remplace les 27,75 parties de 2-chloro-5-bêta-acétoxyéthylsulfonylaniline utilisée dans l'exemple 1 par des quantités équivalentes

des amines énumérées à la seconde colonne du tableau et/ou que l'on remplace les 21,12 parties d'acide 2-naphtol-6-sulfonique par des quantités équivalentes des copulants énumérés à la troisième colonne

du tableau. La quatrième colonne du tableau indique les teintes obtenues lorsqu'on applique ces colorants à des matières textiles.

Exemple	Amine	Copulant	Teinte
3	2 - méthoxy - 5 - bêta - acétoxyéthyl-sulfonylaniline.	1 - (2' - méthyl - 4' - sulfo - 6' - chlorophényl)-3 - méthyl - 5 - pyrazolone.	Jaune-vertâtre
4	2 - méthoxy - 5 - bêta - benzoxyoxyéthyl-sulfonylaniline.	Acide 1-amino-8-naphtol-3: 6-disulfonique.	Violet-rougeâtre
5	2- méthoxy - 5 - bêta - acétoxyéthyl-sulfonylaniline.	Acide 2-N-acétylamino-5-naphtol-7-sulfonique.	Orangé
6	<i>Idem</i>	Acide 1-naphtol-5-sulfonique.....	Rouge
7	<i>Idem</i>	Acide 1-N-phénylamino-8-naphtol-3: 6-disulfonique.	Gris-Brun
8	<i>Idem</i>	Acide 2-N-phénylamino-5-naphtol-7-sulfonique	Rouge
9	<i>Idem</i>	Acide 1-(3'-amino-4'-sulfophényl)-5-pyrazolone-3-carboxylique.	Jaune
10	<i>Idem</i>	1-(2' méthyl-5' - sulfophényl) - 3 - méthyl - 5 - pyrazolone.	<i>Idem</i>
11	2 - méthoxy - 5 - bêta - acétoxyéthyl-sulfonylaniline.	1-(3' - méthyl-4' - sulfo-6' - chlorophényl)-3 - méthyl-5-pyrazolone.	Jaune
12	<i>Idem</i>	Acide 1-phénol-5-pyrazolone-3-carboxylique...	<i>Idem</i>
13	<i>Idem</i>	Acide 1-(3'-nitrophényl)-5-pyrazolone-3-carboxylique.	<i>Idem</i>
14	<i>Idem</i>	1-(2' - méthyl-3' - sulfo-6' - chlorophényl) - 3 - méthyl-5-pyrazolone.	<i>Idem</i>
15	<i>Idem</i>	1-(2' - chloro-5' - sulfophényl)3 - méthyl-5 - pyrazolone.	<i>Idem</i>
16	<i>Idem</i>	1-(2' - méthyl - 4' - sulfo - 6' - chlorophényl) - 3 - carbo-éthoxy-5-pyrazolone.	<i>Idem</i>
17	2 - méthoxy - 5 - bêta - benzoxyoxyéthyl-sulfonylaniline.	Acide 2-naphtol-3:6-disulfonique.....	Rouge
18	<i>Idem</i>	1-(2' - méthyl-4' - sulfo-6' - chlorophényl) - 3 - méthyl-5-pyrazolone.	Jaune
19	2 - chloro - 5 - bêta - acétoxyéthyl-sulfonylaniline.	Acide 1-naphtol-5-sulfonique.....	Rouge bleuté
20	<i>Idem</i>	Acide 2-N-acétylamino-5-naphtol-7-sulfonique...	Orangé
21	<i>Idem</i>	1-(3'-sulfophényl)-3-méthyl-5-pyrazolone....	Jaune

Exemple 22. — On agite dans 460 parties de pyridine à la température de 20 °C 46,5 parties du sel monosodique de l'acide 1-(2'-méthoxy-5'-bêta-hydroxyéthylsulfonylphénylazo) - 2 - naphtylamine-6-sulfonique (qui est obtenu en copulant la 2-méthoxy-5-bêta-hydroxyéthylsulfonylaniline diazotée avec de l'acide 2-naphtylamine-6-sulfonique dans des conditions acides) et on ajoute graduellement 30 parties d'anhydride acétique, en maintenant la température du mélange à 20 °C par refroidissement externe. On agite le mélange résultant durant 16 heures à 20 °C, on ajoute 1 000 parties d'eau. on sépare par filtration le colorant précipité, on le lave avec du benzène et on le sèche. Appliqué à de la laine en bain de teinture légèrement acide, le colorant donne des teintes orangées vives possédant une excellente solidité aux traitements humides.

Le tableau suivant donne d'autres exemples (23 à 49) des nouveaux colorants de l'invention que l'on obtient en remplaçant les 46,5 parties de sel monosodique du composé azoïque utilisé dans l'exemple 22 par des quantités équivalentes des sels de sodium des composés azoïques qui sont obtenus en diazotant l'amine indiquée à la seconde colonne du tableau et en copulant les composés diazoïques ainsi obtenus avec les copulants énumérés à la troisième colonne du tableau, dans des conditions acides ou alcalines comme indiqué dans la quatrième colonne du tableau, et/ou lorsqu'on remplace les 30 parties d'anhydride acétique utilisé dans l'exemple 22 par des quantités équivalentes d'acylation énumérées à la cinquième colonne du tableau. La sixième colonne du tableau indique les teintures obtenues lorsqu'on applique ces colorants à des matières textiles.

Exemple	Amine	Copulant	Conditions de copulation	Agent d'acylation	Teinte
23	2 - méthoxy - 5 - bêta - hydroxy - éthylsulfonyl-aniline.	1 - (2' - méthyl - 4' - sulfo - 6' - chlorophényl) - 3 - méthyl - 5 - pyrazolone.	Acalines	Anhydride acétique	Jaune
24	<i>Idem</i>	Acide 1-naphtol-4-sulfonique.....	<i>Idem</i>	<i>Idem</i>	Rouge
25	<i>Idem</i>	1 - (2' : 5' - dichloro - 4' - sulfo-phényl)-3-méthyl-5-pyrazolone.	<i>Idem</i>	<i>Idem</i>	Jaune
26	2 - méthoxy - 5 - bêta - hydroxyéthylsulfonyl-aniline.	Acide 2-naphtol-6-sulfonique.....	Alcalines	Anhydride acétique	Orangé
27	<i>Idem</i>	Acide 2-naphtol-7-sulfonique.....	<i>Idem</i>	<i>Idem</i>	Rouge
28	<i>Idem</i>	<i>Idem</i>	<i>Idem</i>	Chlorure d'acétyle	orangé
29	<i>Idem</i>	Acide 1-naphtol-5-sulfonique.....	<i>Idem</i>	Anhydride acétique	Rouge
30	<i>Idem</i>	Acide 2-amino-5-naphtol-7-sulfonique.	<i>Idem</i>	<i>Idem</i>	Orangé
31	<i>Idem</i>	1 - (3' - sulfophényl) - 3 - méthyl - 5 - pyrazolone.	<i>Idem</i>	<i>Idem</i>	Jaune
32	<i>Idem</i>	Acide 2-amino-8-naphtol-6-sulfonique.	Acides	<i>Idem</i>	Rouge
33	<i>Idem</i>	Acide <i>m</i> -phénylène-diaminesulfonique.	<i>Idem</i>	<i>Idem</i>	Jaune
34	<i>Idem</i>	Acide 2-N-méthylamino-8-naphtol-6-sulfonique.	Alcalines	<i>Idem</i>	Brun
35	2 - méthoxy - 5 - bêta - hydroxyéthylsulfonyl-aniline.	Acide 2-N-acétylamino-5-naphtol-7-sulfonique.	<i>Idem</i>	Anhydride acétique	Orangé
36	<i>Idem</i>	Acide <i>m</i> -phénylénediaminesulfonique.	Acides	Chlorure de propionyle	Jaune
37	<i>Idem</i>	Acide 2-N-méthylamino-8-naphtol-6-sulfonique.	Alcalines	Chlorure de benzoyle	Rouge
38	<i>Idem</i>	Acide 6-bêta-hydroxyéthylsulfonyl-2-naphtol- <i>x</i> -sulfonique.	<i>Idem</i>	Anhydride acétique	Rouge
39	<i>o</i> -anisidine.....	<i>Idem</i>	<i>Idem</i>	<i>Idem</i>	orangé
40	4 - sulfon - N - (bêta - hydroxyéthyl)amide de l'aniline.	Acide 1-naphtol-4-sulfonique.....	<i>Idem</i>	Chlorure de butylyle	Rouge
41	4 - sulfon - N - (bêta - hydroxyéthyl)amide de l'aniline.	Acide 2-amino-8-naphtol-6-sulfonique.	Acides	Anhydride acétique	Rouge
42	4 - sulfon N : N di (bêta hydroxyéthyl) amide de l'aniline.	Acide 1-naphtol-4-sulfonique.....	Alcalines	<i>Idem</i>	<i>Idem</i>
43	4 - bêta - hydroxyéthyl sulfonylaniline.	<i>Idem</i>	<i>Idem</i>	<i>Idem</i>	Orangé
44	<i>Idem</i>	1 - (3' - sulfophényl) - 3 - méthyl - 5 - pyrazolone.	<i>Idem</i>	<i>Idem</i>	Jaune
45	<i>Idem</i>	Acide 2-amino-8-naphtol-6-sulfonique.	Acides	Anhydride acétique	Rouge
46	Acide 4-bêta-hydroxyéthylsulfonylaniline 2 : 6 - disulfonique.	1-phényl-3-méthyl-5-pyrazolone.....	Alcalines	<i>Idem</i>	Jaune
47	<i>p</i> -nitroaniline.....	Acide 6-bêta-hydroxyéthylsulfonyl-2-naphtol- <i>x</i> -sulfonique.	<i>Idem</i>	<i>Idem</i>	Orangé
48	Acide 2-naphtylamine-6-sulfonique.	1 - (3' - bêta - hydroxyéthylsulfonyl-phényl)-3-méthyl-5-pyrazolone.	<i>Idem</i>	<i>Idem</i>	<i>Idem</i>
49	Acide orthanilique.....	2 - naphtylamine - 6 - bêta - hydroxyéthylsulfone.	Acides	<i>Idem</i>	<i>Idem</i>

Exemple 50. — On agite 53,1 parties du complexe de cuivre de l'acide 2-(2'-hydroxy-5'-bêta-hydroxyéthylsulfonylphénylazo)-1-naphtol-4-sulfonique dans 500 parties de pyridine à la température de 20 °C, et on ajoute graduellement 30 parties d'anhydride acétique, en maintenant la température du mélange à 20 °C par refroidissement externe. On agite ensuite le mélange durant 16 heures à 20 °C, on ajoute 1 000 parties d'éther diéthylique, on sépare le colorant précipité par filtration, on le lave avec une solution aqueuse à 10 % de chlorure de sodium et on le sèche.

Appliqué à des matières textiles cellulosiques de concert avec un traitement avec un agent de fixation d'acide, le colorant donne des teintes rouges possédant une très bonne solidité au lavage et à la lumière.

On peut obtenir le complexe de cuivre utilisé dans l'exemple ci-dessus en copulant la 2-amino-phénol-4-bêta-hydroxyéthylsulfone diazotée avec de

l'acide 1-naphtol-4-sulfonique en milieu alcalin, et en chauffant ensuite le composé azoïque résultant avec une solution aqueuse d'acétate de cuivre.

Le tableau suivant donne d'autres exemples (n° 51 à 59) des nouveaux colorants de l'invention, qui sont obtenus en remplaçant les 53,1 parties du complexe de cuivre utilisé dans l'exemple 50 par des quantités équivalentes de complexes métalliques qui sont obtenus en diazotant l'amine indiquée à la colonne 2 du tableau, en copulant avec le copulant indiqué à la colonne 3 du tableau et en traitant ensuite le composé azoïque résultant avec un agent de métallisation fournissant le métal indiqué à la colonne 4 du tableau et/ou en remplaçant les 30 parties d'anhydride acétique utilisé dans l'exemple 50 par des quantités équivalentes des agents d'acylation indiqués à la colonne 5 du tableau. La colonne 6 du tableau indique les teintes obtenues lorsqu'on applique les colorants à des matières textiles.

Exemple	Amine	Copulant	Métal	Agent d'acylation	Teinte
51	2 - aminophénol - 4 - bêta - hydroxyéthylsulfone.	Acide 2-amino-5-naphtol-7-sulfonique.	Cuivre	Anhydride acétique	Rubis
52	<i>Idem</i>	<i>Idem</i>	<i>Idem</i>	Chlorure de benzoyle	<i>Idem</i>
53	<i>Idem</i>	1 - (2' : 5 - dichloro - 4' - sulfo-phényl)-3-méthyl-5-pyrazolone.	<i>Idem</i>	Anhydride acétique	Jaune
54	<i>Idem</i>	Acide 1-naphtol-4-sulfonique.....	<i>Idem</i>	Chlorure d'acryloyle	Rouge
55	<i>Idem</i>	Acide 2-naphtol-6-sulfonique.....	<i>Idem</i>	Anhydride acétique	<i>Idem</i>
56	<i>Idem</i>	1 - (2' : 5' - dichloro - 4' - sulfo-phényl)-3-méthyl-5-pyrazolone.	Chrome	<i>Idem</i>	Orangé
57	<i>Idem</i>	<i>Idem</i>	Cobalt	<i>Idem</i>	Jaune
58	2 - aminophénol - 4 - sulfon - N - éthyl - N - bêta - hydroxyéthylsulfonamide.	1 - (4' - sulfophényl) - 3 - méthyl - 5 - pyrazolone.	Cuivre	<i>Idem</i>	<i>Idem</i>
59	2 - aminophénol - 4 - sulfon - N : N - di(bêta - hydroxyéthyl)sulfonamide.	1 - (2' - chloro - 5' - sulfophényl) - 3 - méthyl-5-pyrazolone.	<i>Idem</i>	<i>Idem</i>	<i>Idem</i>

Exemple 60. — On refroidit à 2 °C une solution de 28,9 parties de 2-méthoxy-5-bêta-acétoxyéthylsulfonylaniline dans un mélange de 25 parties d'une solution aqueuse concentrée d'acide chlorhydrique et de 500 parties d'eau, et on ajoute tout en agitant une solution de 6,9 parties de nitrite de sodium dans 60 parties d'eau. On agite le mélange durant 15 minutes, on élimine ensuite l'excès d'acide nitreux par addition d'acide sulfamique, et on ajoute alors le mélange à une suspension de 24,5 parties d'acide 2-naphtylamine-6-sulfonique dans 500 parties d'eau. On ajoute ensuite de l'acétate de sodium jusqu'à ce que le mélange ne soit plus acide au Rouge Congo et on agite ensuite le mélange durant 16 heures à 5 °C. Puis on sépare le solide précipité par filtration

et on agite le solide ainsi obtenu dans 750 parties d'eau et l'on ajoute du carbonate de sodium jusqu'à ce que le mélange soit alcalin. On ajoute alors 75 parties de chlorure de sodium, on sépare le colorant précipité par filtration et on le sèche.

Appliqué à des matières textiles cellulosiques de concert avec un traitement avec un agent de fixation d'acide, ce colorant donne des teintes orangées possédant une très bonne solidité aux traitements humides.

Au lieu des 28,9 parties de la 2-méthoxy-5-bêta-acétoxyéthylsulfonylaniline utilisée dans l'exemple ci-dessus, on utilise 27,75 parties de 2-chloro-5-bêta-acétoxyéthylsulfonylaniline et/ou au lieu de 24,5 parties de l'acide 2-naphtylamine-6-sulfonique

utilisé dans l'exemple ci-dessus, on utilise 26,1 parties d'acide 2-amino-8-naphtol-6-sulfonique et l'on obtient des colorants similaires.

Exemple 61. — On ajoute une solution de 1,4 partie de nitrite de sodium dans 10 parties d'eau à une solution de 6,6 parties de 2-méthoxy-5-bêta-acétoxy-éthylsulfonylaniline dans un mélange de 100 parties d'eau et de 3 parties d'une solution aqueuse concentrée d'acide chlorhydrique à la température de 0 °C, et on agite le mélange résultant durant 15 minutes. On ajoute ensuite de l'acide sulfamique pour détruire tout excès d'acide nitreux présent. Puis on ajoute la solution résultante à une solution de 8,5 parties d'acide 1-amino-8-naphtol-3 : 6-disulfonique dans 100 parties d'eau et on conserve ensuite le mélange durant 3 heures à 5 °C. On sépare ensuite le composé monoazoïque précipité par filtration, on agite le solide résultant dans 200 parties d'eau et on ajoute une solution aqueuse 2 N d'hydroxyde de sodium jusqu'à ce que le mélange soit alcalin au jaune brillant. A la solution résultante, on ajoute une solution de 2-méthoxy-5-bêta-acétoxy-éthylsulfonylaniline diazotée, que l'on obtient comme décrit dans la première phase de cet exemple, et on agite le mélange durant 16 heures à 5 °C, en ajoutant du carbonate de sodium pour maintenir le mélange alcalin au jaune brillant. Puis on ajoute 35 parties de chlorure de sodium et on sépare par filtration le colorant précipité, on le lave avec une solution aqueuse à 5 % de chlorure de sodium et on le séche.

Appliqué à des matières textiles cellulosiques de concert avec un traitement avec un agent de fixation d'acide, le colorant donne des teintes bleu-marine possédant une excellente solidité aux traitements humides.

Exemple 62. — On agite à l'ébullition durant 17 heures sous un condenseur de reflux un mélange de 27 parties de 3-nitro-4-chlorobenzène-bêta-hydroxyéthylsulfone, 21,5 parties d'acide métanilique,

30 parties de carbonate de calcium, 100 parties d'alcool éthylique et 200 parties d'eau, et on filtre ensuite le mélange. On refroidit à 15 °C la liqueur filtrée résultante, on sépare par filtration le solide précipité, on le lave à l'alcool éthylique et on le séche. On dissout le solide résultant dans 300 parties de pyridine à la température de 20 °C, on ajoute 20 parties d'anhydride acétique et on agite le mélange durant 17 heures à 20 °C. On distille ensuite le mélange sous pression réduite pour éliminer la pyridine et on agite le résidu avec de l'éther diéthylique. On sépare ensuite par filtration le colorant précipité, on le lave à l'éther et on le séche.

Appliqué à des matières textiles cellulosiques de concert avec un traitement avec un agent de fixation d'acide, le colorant donne des teintes jaunes possédant une très bonne solidité aux traitements humides.

Exemple 63. — On agite à l'ébullition sous un condenseur de reflux durant 25 heures un mélange de 13 parties de 3-nitro-4-chlorobenzène-sulfone-N-(bêta-hydroxyéthyl)amide, de 8,5 parties d'acide métanilique, 13 parties de carbonate de calcium, 45 parties d'alcool éthylique et 100 parties d'eau. On filtre ensuite le mélange et on évapore la liqueur filtrée résultante jusqu'à siccité. On dissout le solide résiduel dans 100 parties d'éthanol, on ajoute 30 parties d'acétate de potassium, on sépare par filtration le solide précipité et on le séche. On dissout le solide résultant dans 300 parties de pyridine, on ajoute 22 parties d'anhydride acétique et on agite le mélange durant 5 heures à 25 °C. Par repos, le mélange résultant se sépare en deux couches, on sépare la couche inférieure et on l'ajoute à 500 parties d'un éther de pétrole léger (qui bout entre 40° et 60°). On sépare ensuite par filtration le solide résultant, on l'agit avec l'acétone et on ajoute de l'éther. On sépare ensuite par filtration le colorant précipité et on le séche.

Le tableau ci-dessus donne d'autres exemples (n° 64 à 70) des nouveaux colorants de l'invention

Exemple	Composé anthraquinonique	Agent d'acylation	Teinte
64	Acide 1-amino-4-(3'-bêta-hydroxyéthylsulfonylanilino) anthraquinone-2-sulfonique.	anhydride propionique	Bleu-rougeâtre
65	<i>Idem</i>	chlorure de benzoyle <i>Idem</i>	<i>Idem</i>
66	Acide 1-amino-4-[4'-méthyl-3'-bêta-hydroxyéthylsulfonyl-méthyl]anilino]anthraquinone-2-sulfonique.	chlorure d'acétyle	Bleu
67	<i>Idem</i>	anhydride acétique <i>Idem</i>	<i>Idem</i>
68	Acide 1-amino-4-(4'-bêta-hydroxyéthylsulfonyl-anilino) anthraquinone-2-sulfonique.	anhydride acétique <i>Idem</i>	Bleu-rougeâtre
69	Acide 1-amino-4-[3'-sulfon-N-bêta-hydroxyéthylamido]anilino]anthraquinone-2-sulfonique.	anhydride acétique <i>Idem</i>	<i>Idem</i>
70	Acide 1-amino-4-[3'-(sulfon-N-alpha-éthyl-bêta-hydroxyéthylamido)anilino]anthraquinone-2-sulfonique.	<i>Idem</i>	<i>Idem</i>

qui sont obtenus lorsqu'on remplace les douze parties de la 1-amino-4-(3'-bêta-hydroxyéthylsulfonyl-anilino)anthraquinone utilisée dans l'exemple 2 par des quantités équivalentes des composés anthraquinoniques énumérés dans la colonne 2 du tableau et/ou que l'on remplace les 7,6 parties d'anhydride acétique utilisé dans l'exemple 2 par des quantités équivalentes des agents d'acylation énumérés dans la colonne 3 du tableau. La colonne 4 du tableau indique les teintes obtenues quand on applique ces colorants à des matières textiles.

Exemple 71. — On ajoute 14,4 parties de phtalocyanine de cuivre à 163 parties d'acide chlorosulfonique et on agite le mélange résultant durant 4 heures entre 135 et 140 °C. On refroidit ensuite le mélange à 10 °C, on le verse dans un mélange d'eau et de glace et on sépare par filtration la phtalocyanine de cuivre chlorosulfonée précipitée et on la lave avec de l'eau contenant de la glace. On agite le mélange résultant avec 120 parties d'eau et 120 parties de glace et on ajoute une solution aqueuse 10 N d'hydroxyde de sodium jusqu'à ce que le mélange soit neutre au méthyl-orange. On ajoute alors une solution de 9,1 parties de méta-aminobenzène-bêta-acétoxyéthylsulfone dans 100 parties d'acétone et 16,8 parties de bicarbonate de sodium et on agite le mélange résultant durant 24 heures à une température comprise entre 20 et 25 °C. On ajoute ensuite 50 parties de chlorure de sodium et on sépare par filtration le colorant précipité que l'on sèche.

Appliqué à des matières textiles cellulosiques de concert avec un traitement avec un agent de fixation d'acide le colorant donne des teintes bleu-vertâtre possédant une excellente solidité aux traitements humides.

Au lieu des 9,1 parties de méta-aminobenzène-bêta-acétoxyéthylsulfone utilisée dans l'exemple précédent, on utilise 11,4 parties de méta-aminobenzène-bêta-benzoyloxyéthylsulfone ou 12,5 parties de 3-(bêta-benzoyloxyéthyl-sulfonylméthyl)-4-méthylaniline ou 10,2 parties de 3-(bêta-acétoxyéthyl-sulfonylméthyl)-4-méthylaniline et l'on obtient des colorants similaires.

Exemple 72. — On ajoute 14,4 parties de phtalocyanine de cuivre à 68 parties d'acide chlorosulfonique et on agite le mélange résultant durant 3 heures à une température comprise entre 135 et 140 °C. On refroidit ensuite le mélange à 95 °C, on ajoute 5,9 parties de trichlorure de phosphore durant deux heures, et on agite ensuite le mélange durant deux heures à 100 °C. On refroidit le mélange à 10 °C, on le verse dans un mélange d'eau et de glace, on sépare par filtration la phtalocyanine de cuivre chlorosulfonée précipitée et on la lave avec 125 parties d'une solution aqueuse à 1 % d'acide chlorhydrique. On agite le solide résultant avec 125 parties d'eau et 75 parties de glace et on ajoute 6,1 parties de méta-aminobenzène-bêta-acétoxyéthylsulfone. On

ajoute ensuite une solution aqueuse 2N d'hydroxyde d'ammonium jusqu'à ce que le pH du mélange soit égal à 8 et on chauffe alors ce mélange à 40 °C et on le maintient à cette température jusqu'à ce qu'on n'ait plus besoin d'ajouter de solution aqueuse 2 N d'hydroxyde d'ammonium pour maintenir le pH du mélange à 8. On ajoute alors une solution aqueuse d'acide chlorhydrique jusqu'à ce que le pH du mélange soit égal à 7, on ajoute 50 parties de chlorure de sodium et on sépare par filtration le colorant précipité que l'on sèche.

Appliqué à des matières textiles cellulosiques de concert avec un traitement avec un agent de fixation d'acide, le colorant donne des teintes bleu-vertâtre possédant une excellente solidité aux traitements humides.

Au lieu des 6,1 parties de la méta-aminobenzène-bêta-acétoxyéthylsulfone utilisée dans l'exemple précédent, on utilise 11,4 parties de méta-aminobenzène-bêta-benzoyl-oxyéthylsulfone ou 10,15 parties de 3-(bêta-acétoxyéthyl-sulfonylméthyl)-4-méthylaniline ou 12,5 parties de 3-(bêta-benzoyloxyéthylsulfonylméthyl)-4-méthylaniline et l'on obtient des colorants similaires.

Exemple 73. — Au lieu de la phtalocyanine de cuivre chlorosulfonée utilisée dans l'exemple 71, on utilise une quantité équivalente de chlorure de (phtalocyanine de cuivre)-tétrasulfonyle que l'on obtient par le procédé décrit à l'exemple 1 du brevet britannique n° 515.637 du 8 juin 1938 et l'on obtient des colorants similaires.

Exemple 74. — Au lieu de la phtalocyanine de cuivre chlorosulfonée utilisée dans l'exemple 72, on utilise une phtalocyanine de cuivre chlorosulfonée obtenue en ajoutant 24,7 parties du sel tétrasodique de l'acide (phtalocyanine de cuivre)-tétra-4-sulfonique à 120 parties d'acide chlorosulfonique, en agitant le mélange durant trois heures à 120 °C, en refroidissant à 80 °C, en ajoutant 12 parties de chlorure de thionyle, en agitant le mélange résultant durant deux heures à 120 °C, en refroidissant à 20 °C, en versant le mélange dans de la glace et de l'eau et en séparant par filtration la phtalocyanine de cuivre chlorosulfonée précipitée, et l'on obtient des colorants similaires.

Exemple 75. — On immerge 20 parties de serge de laine « Botany » dans un bain de teinture constitué par une solution de 0,2 partie du colorant de l'exemple 15 et 0,6 partie d'acétate d'ammonium dans 1 000 parties d'eau à la température de 40 °C, on chauffe ensuite le bain de teinture à 100 °C durant 30 minutes et on le maintient à 100 °C durant une heure. On retire ensuite du bain de teinture la serge de laine teinte, on la rince à l'eau et on la sèche.

La serge de laine est teinte en une teinte jaune-vertâtre possédant une bonne solidité au lavage et à la lumière.

Exemple 76. — On immerge 20 parties de mèches

de laine « Botany » dans un bain de teinture constitué d'une solution de 0,2 partie du colorant de l'exemple 2, 0,2 partie d'acide acétique et 2 parties de sulfate de sodium dans 1 000 parties d'eau à la température de 40 °C, on chauffe ensuite le bain de teinture à 100 °C durant 30 minutes et on le maintient à cette température durant une heure. On retire ensuite du bain de teinture la mèche de laine teinte, on rince à l'eau et on sèche.

La mèche de laine est teinte en une teinte bleu-rougeâtre vif qui possède une bonne solidité au lavage et à la lumière.

Exemple 77. — On foularde 100 parties d'un tissu de coton Mercerisé blanchi dans une solution de 10 parties du colorant de l'exemple 2 et de 2 parties d'un agent mouillant non ionique dans 1 000 parties d'eau à la température de 40 °C, et on exprime ensuite le tissu de coton entre des rouleaux jusqu'à ce que son poids soit égal à 200 parties. On séche le tissu de coton à 70 °C et on fait ensuite passer le tissu de coton dans une solution de 10 parties d'hydroxyde de sodium et de 300 parties de chlorure de sodium dans 1 000 parties d'eau, on exprime le tissu entre des rouleaux et on le soumet ensuite durant 30 secondes à un vaporisage à la température de 102 °C. On « savonne » ensuite le tissu de coton teint durant 5 minutes dans une solution aqueuse à 0,5 % d'un détergent synthétique à la température de 95 °C, on rince le tissu à l'eau et on le sèche. Le tissu de coton est coloré en une teinte bleu-rougeâtre vif possédant une excellente solidité à la lumière et aux traitements humides.

Exemple 78. — On foularde 100 parties d'un tissu de popeline de coton dans une solution de 15 parties du colorant de l'exemple 26, 10 parties de bicarbonate de sodium et 2 parties d'un agent mouillant non ionique dans 1 000 parties d'eau à la température de 20 °C, et on exprime ensuite le tissu de coton entre des rouleaux jusqu'à ce que son poids soit égal à 200 parties. On séche le tissu de coton à 70 °C et on le soumet ensuite durant une minute à un vaporisage à 102 °C. Puis on « savonne » le tissu de coton durant une minute dans une solution aqueuse à 0,5 % d'un détergent non ionique à la température de 95 °C, on rince le tissu dans l'eau et on le sèche finalement. Le tissu de coton est teint en une teinte orangée possédant une excellente solidité à la lumière et aux traitements humides.

Exemple 79. — On immerge 5 parties de fil de coton blanchi dans un bain de teinture constitué d'une solution de 0,1 partie du colorant de l'exemple 51 et de 4,5 parties de chlorure de sodium dans 150 parties d'eau à la température de 60 °C, et on effectue la teinture durant 30 minutes à cette température. On ajoute ensuite 0,3 partie d'hydroxyde de sodium et on poursuit la teinture durant une heure de plus à la même température. On retire ensuite le fil de coton teint du bain de teinture, on immerge

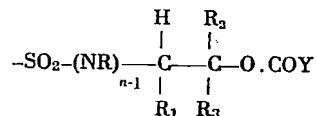
ce fil durant 5 minutes dans une solution aqueuse à 0,3 % d'un détergent non ionique à la température de 100 °C on le rince dans l'eau et finalement on le sèche. Le fil de coton est teint en une teinte rubis qui possède une excellente solidité à la lumière et aux traitements humides.

Exemple 80. — On immerge 100 parties d'un tissu de coton à armure toile dans une solution de 5 parties du colorant de l'exemple 16, 10 parties de bicarbonate de sodium, 200 parties d'urée et 2 parties d'un agent mouillant non ionique dans 1 000 parties d'eau à la température de 25 °C, et on exprime ensuite le tissu de coton entre des rouleaux jusqu'à ce que son poids soit égal à 200 parties. On cuit ensuite le tissu de coton durant 5 minutes à la température de 120 °C. Puis on immerge le tissu de coton coloré durant 1 minute dans une solution aqueuse à 0,5 % d'un détergent non ionique à la température de 95 °C, on rince le tissu dans l'eau et finalement on le sèche. Le tissu de coton est coloré en une teinte jaune possédant une excellente solidité à la lumière et aux traitements humides.

RÉSUMÉ

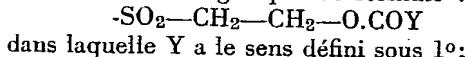
A. A titre de produits industriels nouveaux : nouvelles sulfones colorantes solubles dans l'eau, caractérisées par les points suivants pris isolément ou en combinaisons :

1^o Ces colorants contiennent au moins un groupe acide sulfonique ou un groupe acide carboxylique et ils contiennent, fixés sur un atome de carbone du colorant un groupe répondant à la formule :



dans laquelle R représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, alkyle substitué, aryle ou aryle substitué, un radical cyclo alkyle ou aralkyle; R₁, R₂ et R₃ peuvent représenter de façon indépendante l'un de l'autre de l'hydrogène ou des groupes alkyle inférieurs; « n » vaut 1 ou 2 et -CO.Y représente le radical d'un monoacide carboxylique.

2^o Ces colorants contiennent au moins un groupe acide sulfonique ou acide carboxylique et ils contiennent un ou deux groupes de formule :

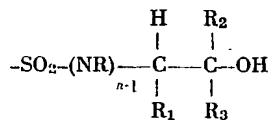


3^o Y représente un radical alkyle inférieur ou un radical aryle monocyclique.

B. Procédé pour la fabrication des nouvelles sulfones colorantes telles que définies sous A, caractérisé par les points suivants pris isolément ou en combinaisons :

4^o On traite un colorant qui contient au moins un groupe acide sulfonique ou un groupe acide

carboxylique et qui contient, fixé sur un atome de carbone de ce colorant un groupe répondant à la formule :



avec un monoacide carboxylique de formule : Y.COOH ou avec l'anhydride ou l'halogénure de cet acide, les symboles R , R_1 , R_2 , R_3 , Y et « n » ayant le sens défini sous 1°;

5° Le colorant traité contient un ou deux groupes : $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$;

6° On fait réagir ensemble des intermédiaires de colorants qui contiennent au moins un groupe répondant à la formule définie sous 1° et contenant au moins un groupe acide carboxylique ou acide sulfonique;

7° Pour fabriquer de nouveaux colorants azoïques solubles dans l'eau et conformes à la définition

donnée sous 1°, on diazote une amine aromatique primaire et on copule le composé diazoïque ainsi obtenu avec un copulant, l'amine aromatique primaire ou le copulant ou les deux contenant au moins l'un des groupes dont la formule a été définie sous 1° et l'amine aromatique primaire ou le copulant ou les deux contenant au moins un groupe acide sulfonique ou acide carboxylique.

C. Procédé pour colorer les matières textiles cellulosiques, caractérisé par les points suivants, pris isolément ou en combinaison :

8° On traite la matière textile cellulosique avec une nouvelle sulfone colorante, telle que définie sous A;

9° On effectue le traitement avec le colorant de concert avec un traitement avec un agent de fixation d'acide.

Société dite :
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED
Par procuration :
SIMONNOT, RINUY & BLUNDELL

